

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Dezember 2001 (06.12.2001)

PCT

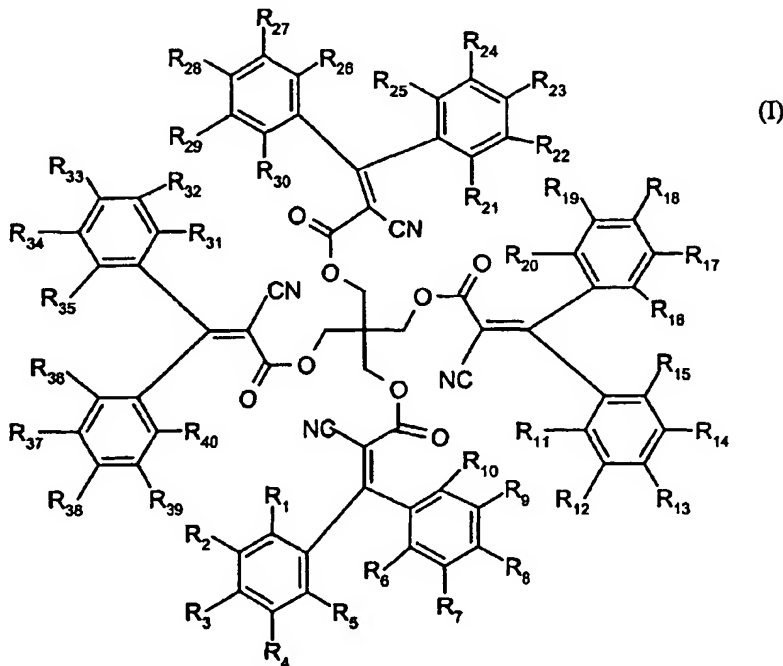
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/92395 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08K 5/315, (72) Erfinder; und
C08L 69/00 (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GORNY, Rüdiger
[DE/DE]; Waldhofstr. 124, 47800 Krefeld (DE). AN-
DERS, Siegfried [DE/DE]; Humperdinckstr. 3, 51147
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/05562 Köln (DE). NISING, Wolfgang [DE/DE]; Mainstr. 4,
(22) Internationales Anmeldedatum: 53757 Sankt Augustin (DE). HAESE, Wilfried [DE/DE];
16. Mai 2001 (16.05.2001) Osenauer Str. 32, 51519 Odenthal (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 10026628.2 29. Mai 2000 (29.05.2000) DE (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
51368 Leverkusen (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: TRANSPARENT THERMOPLASTIC COMPOSITION

(54) Bezeichnung: TRANSPARENTE THERMOPLASTISCHE ZUSAMMENSETZUNG



(57) Abstract: The invention relates to a composition containing a transparent thermoplastic polymer and compounds according to formula (I) wherein R₁ - R₄₀ are identical or different and are selected from the group consisting of H, alkyl, halogen and CN. The invention also relates to products obtained therefrom.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/92395 A1



SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

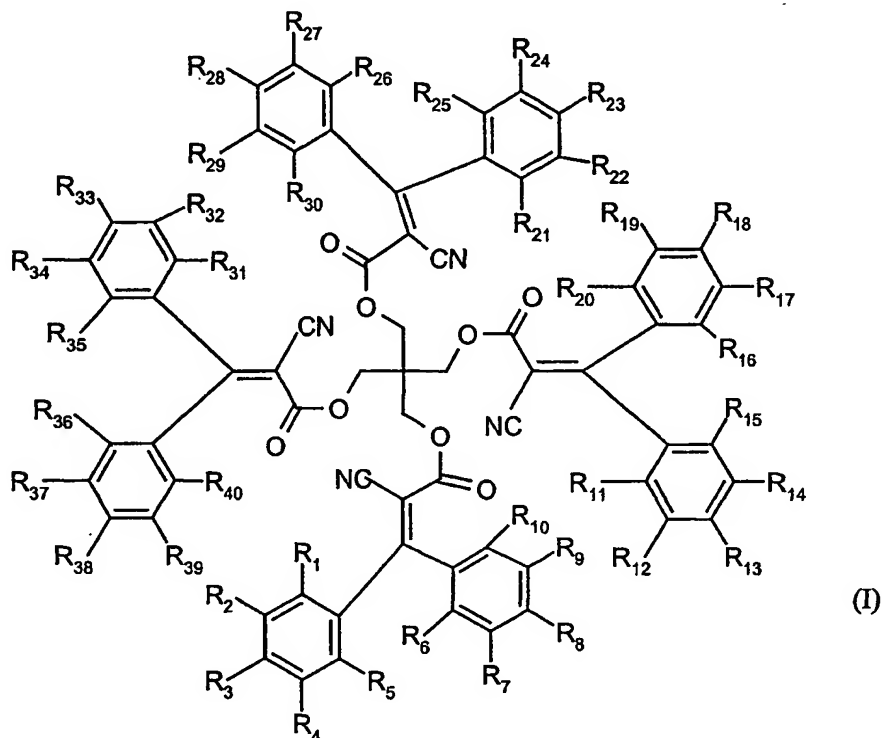
- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung enthaltend ein transparentes thermoplastisches Polymer und Verbindungen nach Formel (I), worin R₁ bis R₄₀ gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus H, Alkyl, Halogen und -CN, sowie daraus hergestellte Erzeugnisse.

Transparente thermoplastische Zusammensetzung

- Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung enthaltend ein transparentes thermoplastisches Polymer und Verbindungen nach Formel (I)



worin

- 10 R_1 bis R_{40} gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus H, Alkyl, Halogen und -CN,

sowie daraus hergestellte Erzeugnisse.

- 15 Polycarbonatplatten sind beispielsweise aus EP-A 0 110 221 bekannt und werden für eine Vielzahl von Anwendungszwecken bereitgestellt. Die Herstellung erfolgt z.B. durch Extrusion von Zusammensetzungen enthaltend Polycarbonat und gegebenen-

falls Coextrusion mit Zusammensetzungen enthaltend Polycarbonat, die einen erhöhten Anteil an UV-Absorbern enthalten können.

5 Erzeugnisse aus Zusammensetzungen enthaltend Polycarbonat wie beispielsweise Brillengläser und Kunststoffstreuscheiben werden bevorzugt durch Spritzguss hergestellt. Automobilverschiebungen können wahlweise durch Spritzguss oder Extrusion hergestellt werden.

10 Wichtige Aspekte für die Auswahl von transparenten Polycarbonatplatten sind eine hohe Lichttransmission und eine geringe Trübung. Damit der UV-Anteil des Sonnenlichts nicht zu einer starken Vergilbung der Platten führt, ist das Polycarbonat normalerweise mit mindestens einem UV-Stabilisator ausgerüstet. Bei transparenten Verschiebungen führt eine erhöhte Trübung der Platte dazu, dass dahinter befindliche Gegenstände schlechter sichtbar sind. Der Trübungseffekt wird optisch umso auffälliger, je dicker die Platte ist. Eine geringe Trübung ist z.B. bei der Automobilverschiebung besonders wichtig.

20 DE-A 1 670 951 lehrt, dass für die Stabilisierung von Polycarbonat gegen die Vergilbung bei der Einwirkung von UV-Licht UV-Absorber, z.B. auf Basis von substituierten Benzotriazolen, Anwendung finden.

25 Für den Langzeitschutz gegen Vergilbung durch UV-Licht lehrt EP-A 0 320 632, dass die Polycarbonatplatten mit einer Coextrusionsschicht auszurüsten sind, die schwerflüchtige UV-Absorber, insbesondere dimere Benzotriazole wie z.B. Tinuvin® 360 (Bis[2-hydroxy-5-tert-octyl-3-(benzotriazol-2-yl)phenyl]methan), ein Produkt der Firma Ciba Spezialitätenchemie, Basel, Schweiz, in ausreichend hoher Konzentration enthalten.

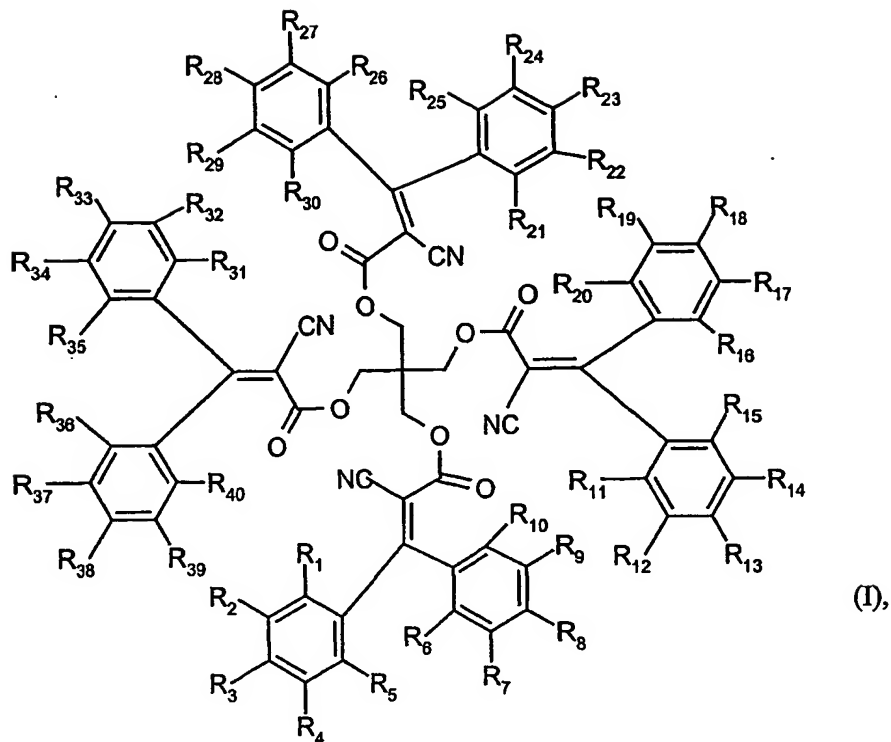
30 WO 96/15102 beschreibt spezielle UV-Absorber, auch solche gemäß Formel (I), die als Lichtschutzmittel oder Stabilisator für organische Materialien wie z.B. Kunststoffe wirken.

WO 96/15102 lehrt, dass ein Gehalt von 0.01 bis 10 Gew-% der dort beschriebenen UV-Absorber in organischen Materialien einen UV-Schutz bewirken. Über die Güte des UV-Schutzes in Polycarbonat werden jedoch keine Aussagen getroffen. Es wird
5 auch keine Lehre offenbart, wie Zusammensetzungen geringer Trübung erhalten werden können.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Zusammensetzungen bereitzustellen, die gegen UV-Strahlung stabil sind und eine hohe Lichttransmission und
10 eine geringe Trübung aufweisen. Weiterhin sollen Erzeugnisse aus diesen Zusammensetzungen bereit gestellt werden.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch Zusammensetzungen enthaltend

- 15 a) ein transparentes thermoplastisches Polymer und
- b) eine oder mehrere verschiedene Verbindungen gemäß Formel (I)



worin

5 R_1 bis R_{40} gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus H, Alkyl, Halogen und -CN,

sowie daraus hergestellte Erzeugnisse.

10 Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält bevorzugt 0,08 bis 0,6 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,3 Gew.-%, der Verbindungen gemäß Formel (I).

Bevorzugt ist R_1 bis R_{40} gleich H (Wasserstoff).

15 Das erfindungsgemäße transparente thermoplastische Polymer ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polycarbonat, Polymethylmethacrylat, Polyethylmethacrylat, Polystyrol, Polysulfon, Styrolacrylnitrilcopolymerisat, Polyester, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Copolyester von Polyethylente-

rephthalat mit Cyclohexandimethanol, Copolyester von Polybutylenterephthalat mit Cyclohexandimethanol, Polyethersulfon, Polyethylen, Polypropylen und Mischungen aus den genannten Polymeren, wobei diejenigen Polymere und Mischungen bevorzugt sind, die sich zu hochtransparenten, glasklaren Erzeugnissen verarbeiten lassen.

5

Ganz besonders bevorzugt ist das transparente thermoplastische Polymer Polycarbonat.

10

Erfindungsgemäß bevorzugte Polycarbonate sind Polycarbonate aus auf Basis von Bisphenol A, insbesondere Bisphenol A Homopolycarbonat und Copolycarbonate auf Basis von Bisphenol A und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

15

Besonders geeignete transparente thermoplastische Polymere sind weiterhin Copolycarbonate auf Basis von Bisphenolen, Poly- oder Copolyacrylate und Poly- oder Copolymethacrylate wie z.B. Poly- oder Copolymethylmethacrylat, Copolymere mit Styrol wie z.B. transparentes Polystyrolacrylnitril (SAN), ferner transparente Cycloolefine, Poly- oder Copolykondensate der Terephthalsäure, wie z.B. Poly- oder Copolyethylenterephthalat (PET oder CoPET oder PETG).

20

Beispiele für Polyester bzw. Copolyester sind beschrieben in EP-A 0 678 376, EP-A 0 595 413, US-A 6 096 854.

25

Weiterhin enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bevorzugt zusätzlich 0,01 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,04 bis 0,7 Gew.-%, Pentaerythrit-tetrastearat oder Glycerinmonostearat oder Fettsäureester von Guerbetalkohlen oder deren Mischungen.

30

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird außerdem gelöst durch Erzeugnisse enthaltend die Zusammensetzung gemäß den vorhergehenden Absätzen.

Bevorzugt sind Erzeugnisse, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Platten, Massivplatten, Stegplatten, Wellplatten, Verschiebungen, Gewächshäusern, Wintergärten, Bushaltestellen, Reklametafeln, Schildern, Schutzscheiben, Automobilverschiebungen, Fenster, Überdachungen, Kunststoffstreuscheiben und Brillengläser.

5

Weiterhin bevorzugt sind Erzeugnisse, die mehrschichtig sind und bei denen mindestens eine Schicht einen ausreichend hohen Gehalt eines UV-Absorbers enthält, so dass die darunterliegenden Schichten von den schädlichen Einwirkungen des UV-Lichtes geschützt sind. Dabei ist eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dadurch gegeben, dass der UV-Absorber, der in mindestens einer Schicht enthalten ist, eine Verbindung gemäß Formel (I) ist. Weiterhin ist eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dadurch gegeben, dass der UV-Absorber, der in mindestens einer Schicht enthalten ist, eine andere Verbindung ist.

10

15 Eine erfindungsgemäß bevorzugte Ausführungsform ist weiterhin dadurch gegeben, dass das transparente thermoplastische Polymer ein Polymerblend ist, das zu mindestens 20 Gew.-% aus Polycarbonat besteht, wobei das Polymerblend außer Polycarbonat Polyester oder Polymethacrylate oder beides als Blendpartner enthält.

20

Die Verbindung gemäß Formel (I) mit R_1 bis R_{40} gleich H ist im Handel unter dem Namen Uvinul® 3030 von der BASF AG, Ludwigshafen, Deutschland, erhältlich.

25

Die Herstellung der Verbindung gemäß Formel (I) mit R_1 bis R_{40} gleich H ist in WO 96/15102 beschrieben. Die Verbindungen gemäß Formel (I), in denen R_1 bis R_{40} eine andere Bedeutung haben, können nach entsprechenden Verfahren hergestellt werden.

30

Da die Verbindungen gemäß Formel (I) schwer flüchtig sind, ist es möglich, diese wie in EP-A 0 320 632 beschrieben, in Zusammensetzungen enthaltend transparente thermoplastische Polymere als UV-Schutz für coextrudierte Platten einzusetzen (Einsatz in Coextrusionsformmassen).

Überraschenderweise hat sich herausgestellt, dass bei Einsatz der Verbindungen gemäß Formel (I) in Konzentrationen von 0,08 bis 0,6 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 0,3 Gew.-%, die Trübung und die Lichttransmission besser sind als mit den herkömmlichen Benzotriazol-UV-Absorbern.

Die erfindungsgemäßen Polycarbonate sind Homopolycarbonate, Copolycarbonate und thermoplastische Polyestercarbonate. Sie haben bevorzugt mittlere Molekulargewichte \bar{M}_w von 18.000 bis 40.000 g/mol, vorzugsweise von 20.000 bis 36.000 g/mol und insbesondere von 22.000 bis 35.000 g/mol, ermittelt durch Messung der relativen Lösungsviskosität in Dichlormethan oder in Mischungen gleicher Gewichtsmengen Phenol/o-Dichlorbenzol geeicht durch Lichtstreuung.

Zur Herstellung von Polycarbonaten für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sei beispielhaft auf Schnell, „Chemistry and Physics of Polycarbonats“, Polymer Reviews, Vol. 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964, auf D.C. PREVORSEK, B.T. DEBONA and Y. KESTEN, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Moristown, New Jersey 07960, „Synthesis of Poly(ester)-carbonate Copolymers“ in Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 19, 75-90 (1980), auf D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, N. Nouvertne, BAYER AG, „Polycarbonates“ in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 11, Second Edition, 1988, Seiten 648-718 und schließlich auf Dres. U. Grigo, K. Kircher und P.R. Müller „Polycarbonate“ in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, Seiten 117-299 verwiesen.

Die Herstellung von Polycarbonat erfolgt vorzugsweise nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder dem Schmelze-Umesterungsverfahren und wird beispielhaft an dem Phasengrenzflächenverfahren beschrieben.

Als Ausgangsverbindungen bevorzugt einzusetzende Verbindungen sind Bisphenole der allgemeinen Formel HO-Z-OH, worin Z ein divalenter organischer Rest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere aromatische Gruppen enthält. Beispiele solcher Verbindungen sind Bisphenole, die zu der Gruppe der Dihydroxydiphenyle, Bis(hydroxyphenyl)alkane, Indanbisphenole, Bis(hydroxyphenyl)ether, Bis(hydroxyphenyl)sulfone, Bis(hydroxyphenyl)ketone und α,α' -Bis(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole gehören.

Bevorzugte Bisphenole, die zu den vorgenannten Verbindungsgruppen gehören, sind Bisphenol-A, Tetraalkylbisphenol-A, 4,4-(meta-Phenylendiisopropyl) diphenol (Bisphenol M), 4,4-(para-Phenylendiisopropyl) diphenol, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (BP-TMC), 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-phenylethan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan (Bisphenol-Z) sowie gegebenenfalls deren Gemische.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Bisphenolverbindungen werden bevorzugt mit Kohlensäureverbindungen, insbesondere Phosgen oder beim Schmelzeumesterungsprozess bevorzugt mit Diphenylcarbonat oder Dimethylcarbonat, umgesetzt.

Polyestercarbonate werden durch Umsetzung der bereits genannten Bisphenole, mindestens einer aromatischen Dicarbonsäure und gegebenenfalls Kohlensäureäquivalenten erhalten. Hierfür geeignete aromatische Dicarbonsäuren sind beispielsweise Phthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, 3,3'- oder 4,4'-Diphenyldicarbonsäure und Benzophenondicarbonsäuren. Ein Teil, bis zu 80 Mol%, vorzugsweise von 20 bis 50 Mol% der Carbonatgruppen in den Polycarbonaten können durch aromatische Dicarbonsäureester-Gruppen ersetzt sein und werden erfindungsgemäß ebenfalls als Polycarbonat bezeichnet.

Beim Phasengrenzflächenverfahren verwendete inerte organische Lösungsmittel sind beispielsweise Dichlormethan, die verschiedenen Dichlorethane und Chlorpropanverbindungen, Tetrachlormethan, Trichlormethan, Chlorbenzol und Chlortoluol, vor-

zugsweise werden Chlorbenzol oder Dichlormethan bzw. Gemische aus Dichlormethan und Chlorbenzol eingesetzt.

- 5 Die Phasengrenzflächenreaktion kann durch Katalysatoren wie tertiäre Amine, insbesondere N-Alkylpiperidine oder Oniumsalze beschleunigt werden. Bevorzugt werden Tributylamin, Triethylamin und N-Ethylpiperidin verwendet. Im Falle des Schmelzeumesterungsprozesses werden z.B. die in DE-A 4 238 123 genannten Katalysatoren verwendet.
- 10 Die Polycarbonate können durch den Einsatz geringer Mengen Verzweiger bewusst und kontrolliert verzweigt werden. Einige geeignete Verzweiger sind: Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2; 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan; 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol; 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan; Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan; 2,2-Bis-[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan; 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol; 2,6-Bis-(2-hydroxy-15 5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol; 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan; Hexa-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenyl)-orthoterephthalsäureester; Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan; Tetra-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenoxy)-methan; α,α',α'' -Tris-(4-hydroxyphenyl)-1,3,5-triisopropylbenzol; 2,4-Dihydroxybenzoesäure; Trimesinsäure; Cyanurchlorid; 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol; 1,4-Bis-(4',4''-dihydroxytriphenyl)-methyl)-benzol und insbesondere: 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan und Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.
- 20
- 25 Die gegebenenfalls mitzuverwendenden 0,05 bis 2 mol%, bezogen auf eingesetzte Bisphenole, an Verzweigern bzw. Mischungen der Verzweigern, können mit den Bisphenolen zusammen eingesetzt werden aber auch in einem späteren Stadium der Synthese zugegeben werden.
- 30 Es können Kettenabbrecher verwendet werden. Als Kettenabbrecher werden bevorzugt Phenole wie Phenol, Alkylphenole wie Kresol und 4-tert.-Butylphenol, Chlor-

phenol, Bromphenol, Cumylphenol oder deren Mischungen in Mengen von bevorzugt 1-20 Mol-%, besonders bevorzugt 2-10 Mol-%, je Mol Bisphenol verwendet. Bevorzugt sind Phenol, 4-tert.-Butylphenol bzw. Cumylphenol.

- 5 Kettenabbrecher und Verzweiger können getrennt oder aber auch zusammen mit dem Bisphenol während der Synthese zugesetzt werden.

Die Herstellung der Polycarbonate für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen nach dem Schmelzeumesterungsprozess ist in DE-A 4 238 123 beispielhaft beschrieben.
10

Die Einarbeitung der UV-Absorber in die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erfolgt nach üblichen Methoden, beispielsweise durch Vermischen von Lösungen der UV-Absorber mit Lösungen der Kunststoffe in geeigneten organischen Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 , Halogenalkanen, Halogenaromaten, Chlorbenzol und Xylenen. Die Substanzgemische werden dann in bekannter Weise, bevorzugt durch Extrusion, homogenisiert. Die Lösungsgemische werden in bekannter Weise durch Ausdampfen des Lösungsmittels und anschließender Extrusion entfernt, beispielsweise in Extrudern.
15

20 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können zusätzlich geeignete Entformungsmittel enthalten.

Geeignete Entformungsmittel sind z.B. die Ester aus langkettigen aliphatischen Säuren und Alkoholen. Beispielhaft seien hier Ester aus Fettsäurealkoholen oder Polyolen wie z. B. Pentaerythrit mit Fettsäuren genannt, wie sie in DE-A 33 12 158, EP-A 0 100 918, EP-A 0 103 107, EP-A 0 561 629, EP-A 0 352 458, EP-A 0 436 117 beschrieben werden oder Ester aus Fettsäuren mit Guerbetalkoholen die z.B. in US-A 5 001 180, DE-A 33 12 157, US-A 5 744 626 beschrieben werden.
25

30

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können zusätzlich Stabilisatoren enthalten.

5 Geeignete Stabilisatoren sind beispielsweise Phosphine, Phosphite oder Epoxide oder Si enthaltende Stabilisatoren und weitere in EP-A 0 500 496 und US-A 3 673 146 beschriebene Verbindungen. Beispielfhaft seien Triphenylphosphite, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris-(nonylphenyl)phosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit und Triarylphosphit genannt. Besonders bevorzugt sind Triphenylphosphin und Tris-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-phosphit.

10

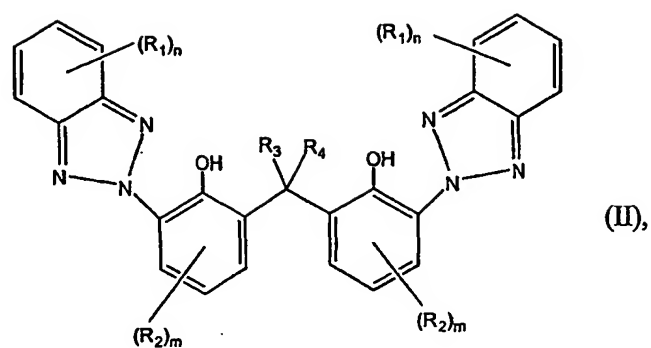
Ferner können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und die daraus hergestellten Erzeugnisse organische Farbstoffe, anorganische Farbpigmente, Fluoreszenzfarbstoffe und besonders bevorzugt optische Aufheller enthalten.

15 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können zur Extrusion von Platten verwendet werden. Diese Platten können einseitig oder beidseitig mit Coextrusionsschichten versehen werden.

20 Die Coextrusion als solche ist literaturbekannt (siehe beispielsweise EP-A 0 110 221 und EP-A 0 110 238).

Geeignete UV-Absorber für die gegebenenfalls zu verwendenden Coextrusionsformmassen sind bevorzugt solche Verbindungen, die aufgrund ihres Absorptionsvermögens unterhalb von 400 nm in der Lage sind, Polycarbonat wirksam vor UV-
25 Licht zu schützen und ein Molekulargewicht von bevorzugt mehr als 370, vorzugsweise 500 und mehr aufweisen.

Geeignete UV-Absorber sind insbesondere die in WO 99/05205 beschriebenen Verbindungen der Formel (II)



worin

5

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und H, Halogen, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_5 - C_{10} -Cycloalkyl, C_7 - C_{13} -Aralkyl, C_6 - C_{14} -Aryl, $-OR^5$ oder $-(CO)-O-R^5$ bedeuten mit

10

$R^5 =$ H oder C_1 - C_4 -Alkyl,

R^3 und R^4 ebenfalls gleich oder verschieden sind und H, C_1 - C_4 -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, Benzyl oder C_6 - C_{14} -Aryl bedeuten,

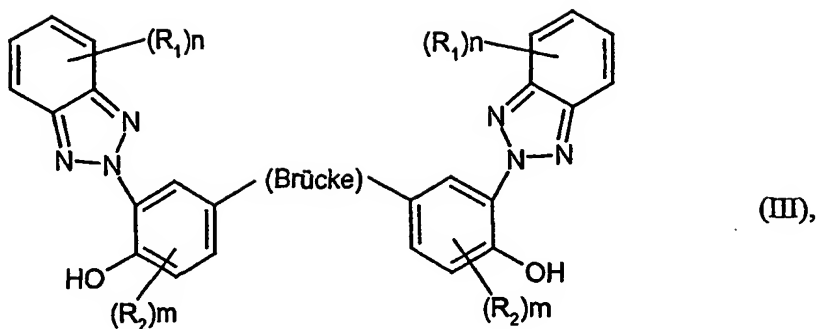
15

m 1,2 oder 3 ist und

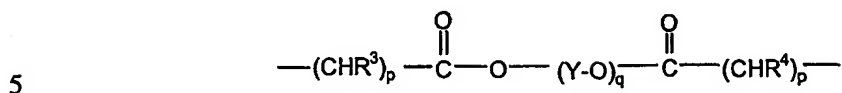
n 1,2,3 oder 4 ist,

sowie solche der Formel (III)

20



worin die Brücke



bedeutet und

R^1 , R^2 , m und n die für Formel (II) genannte Bedeutung haben, und worin

10

p eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist,

q eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,

15

Y $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-(\text{CH}_2)_5-$, $-(\text{CH}_2)_6-$, oder $\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ ist und

R^3 und R^4 die für Formel (II) genannte Bedeutung haben.

20

Weitere geeignete UV-Absorber sind solche, die substituierte Triazine darstellen, wie das 2,4-Bis(2,4-dimethylphenyl)-6-(2-hydroxy-4-n-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin (CYASORB® UV-1164) oder 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxy-Phenol (Tinuvin® 1577). Besonders bevorzugt als UV-Absorber ist 2,2-Methylenbis-(4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-(2H-benzotriazol-2-yl)phenol), das im Handel unter der

Bezeichnung Tinuvin® 360 oder Adeka Stab® LA 31 vertrieben wird. Geeignet sind außerdem die in EP-A 0 500 496 genannten UV-Absorber. Der in WO 96/15102, Beispiel 1 erhaltene UV-Absorber Uvinul® 3030 der BASF AG (Formel (I) mit R₁ bis R₄₀ = H) kann auch verwendet werden.

5

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können zusätzlich Antistatika enthalten.

10

Beispiele für Antistatika sind kationaktive Verbindungen, beispielsweise quartäre Ammonium-, Phosphonium- oder Sulfoniumsalze, anionaktive Verbindungen, beispielsweise Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylphosphate, Carboxylate in Form von Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen, nichtionogene Verbindungen, beispielsweise Polyethylenglykolester, Polyethylenglykoether, Fettsäureester, ethoxylierte Fettamine. Bevorzugte Antistatika sind nichtionogene Verbindungen.

15

Alle für die Synthese der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwandten Einsatzstoffe und Lösungsmittel können aus ihrer Herstellung und Lagerung mit entsprechenden Verunreinigungen kontaminiert sein, wobei es das Ziel ist, mit so sauberen Ausgangsstoffen wie möglich zu arbeiten.

20

Das Vermischen der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen und zwar sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhter Temperatur.

25

Die Einarbeitung der Zusätze in die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erfolgt bevorzugt in bekannter Weise durch Vermischen von Polymergranulat mit den Additiven und anschließende Extrusion oder durch Vermischen der Lösungen von Polycarbonat mit Lösungen der Additive und anschließende Verdampfung der Lösungsmittel in bekannter Weise.

30

Der Anteil der Additive kann in weiten Grenzen variiert werden und richtet sich nach den gewünschten Eigenschaften der Zusammensetzungen.

5 Der Gesamtanteil der Additive in der Zusammensetzung beträgt bevorzugt 0,01 bis 20 Gew.%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1,5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung.

10 Die so erhaltenen Zusammensetzungen können nach den üblichen Methoden, wie z.B. Heißpressen, Spinnen, Extrudieren oder Spritzgießen, in geformte Gegenstände (Erzeugnisse) überführt werden, wie z.B. Spielzeugteile, aber auch Fasern, Folien, Bändchen, Massivplatten, Stegplatten, Wellplatten, Gefäße, Rohre und sonstige Profile. Die Zusammensetzungen können auch zu Gießfolien verarbeitet werden.

15 Die Erfindung betrifft daher weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Herstellung eines geformten Gegenstandes (Erzeugnisse). Von Interesse ist auch die Verwendung von Mehrschichtsystemen.

20 Gegenstand der Erfindung sind ferner Erzeugnisse, die unter Mitverwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen hergestellt worden sind. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können zur Erzeugung von massiven Kunststoffplatten und Stegplatten (z.B. Stegdoppelplatten, Stegdreifachplatten, usw.) eingesetzt werden. Die Platten umfassen auch solche, die auf einer Seite oder beiden Seiten eine zusätzliche Deckschicht mit einem erhöhten UV-Absorbergehalt aufweisen.

25 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erlauben die Herstellung von Erzeugnissen mit verbesserten optischen Eigenschaften, insbesondere von Platten und aus ihnen hergestellte Erzeugnisse wie z.B. Verscheibungen (Massivplatten, Stegplatten und Wellplatten) und Konstruktionsteile im Bausektor und im Automobilsektor sowie Kunststoffstreuscheiben und Brillengläser und Lampengehäuse, Lampenabdeckungen,
30 Gehäuse für die Elektronik-Industrie, Flaschen und Folien.

Nachträgliche Bearbeitungen der mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen hergestellten Erzeugnisse, wie z.B. Tiefziehen oder Oberflächenbearbeitungen, wie z.B. Ausrüstung mit Kratzfestlacken, wasserspreitenden Schichten, Bedampfungen, Besputterungen, Kaschierungen mit Folien oder Platten und ähnliches sind möglich
5 und die durch diese Verfahren hergestellten Erzeugnisse sind ebenfalls Gegenstand des Patentes.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter erläutert ohne auf diese beschränkt zu sein.

Beispiele

5 Zur Herstellung der Probekörper für Versuch A bis H wurde ein Polycarbonat mit dem Handelsnamen Makrolon® 3108 (lineares Bisphenol-A Polycarbonat der Bayer AG, Leverkusen, Deutschland, mit einem Schmelzflussindex (MFR) von 6,5 g/10 min bei 300°C und 1,2 kg Belastung) bei 310°C auf einem Zweiwellenextruder mit der angegebenen Menge UV-Absorber compoundingiert und anschließend granuliert. Aus diesem Granulat wurden anschließend Rechteckplatten (60 mm x 40 mm x 3 mm) durch Spritzguss hergestellt.

10

Die Bewitterung dieser Platten erfolgte im Weather-o-meter der Fa. Atlas, USA, mit einem 6,5 W-Xenon-Brenner bei einem Zyklus von 102 min. Belichtung und 18 min. Besprühung mit entmineralisiertem Wasser unter Belichtung. Die maximale Schwarztafeltemperatur betrug 60°C ($\pm 5^{\circ}\text{C}$).

15

Die Lichttransmission, der Yellowness-Index und die Trübung wurden nach der Vorschrift ASTM D 1003 mit dem Gerät Haze-Gard plus der Firma BYK-Gardner GmbH, D-82538 Geretsried bestimmt.

20

Tabelle 1 fasst die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 1:

Nr.	UV-Absorber	Trübung	Transmission
A	0.3% Tinuvin® 350	3.7	84.0 %
B	0.2% Tinuvin® 350	1.9	85.4 %
C	0.1% Tinuvin® 350	1.3	85.9 %
D	0.8% Uvinul® 3030	4.2	83.7 %
E	0.3% Uvinul® 3030	1.4	85.8 %
F	0.2% Uvinul® 3030	1.2	86.0 %
G	0.1% Uvinul® 3030	0.9	86.2 %
H	0.02% Uvinul® 3030	0.5	86.5 %

Tinuvin® 350 = 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-(1,1-dimethylethyl)-6-(2-methylpropyl)-phenol

5

Uvinul® 3030 = Formel (I) mit R₁ bis R₄₀ gleich H.

Das Ergebnis zeigt, dass die mit Uvinul® 3030 ausgerüsteten Spritzgussplättchen geringere Trübungswerte und bessere Lichttransmissionswerte aufweisen als die mit Tinuvin® 350 ausgerüsteten Spritzgussplättchen. Dies gilt mindestens im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 0,3 Gew.-%.

10

Bei zu hohen Konzentrationen von Uvinul® 3030 (0,8 %) wird die Trübung zu groß. Polycarbonat-Platten mit einer derartig hohen Trübung sind nicht mehr brauchbar.

15

Tabelle 2:

Entwicklung des Yellowness-Index und der Trübung bei der künstlichen Bewitterung (Xe-WOM). (Zyklen: 102 min. Bestrahlung; 18 min. Bestrahlung + Beregnung.)

Nr.	Yellowness-Index		
	0 h	5000 h	8000 h
B	4,9	17,3	22,4
F	4,9	16,4	21,5
H	4,1	21,4	29,3

- 5 Das Ergebnis zeigt, dass B und F im Bewitterungsverhalten sehr ähnlich sind. H fällt aufgrund der übermäßig starken Vergilbung auf. Derartige Polycarbonat-Platten sind als Verschleißung nicht geeignet. Die Konzentration von 0,02 Gew.-% Uvinul® 3030 ist zu gering für eine ausreichende UV-Stabilisierung.

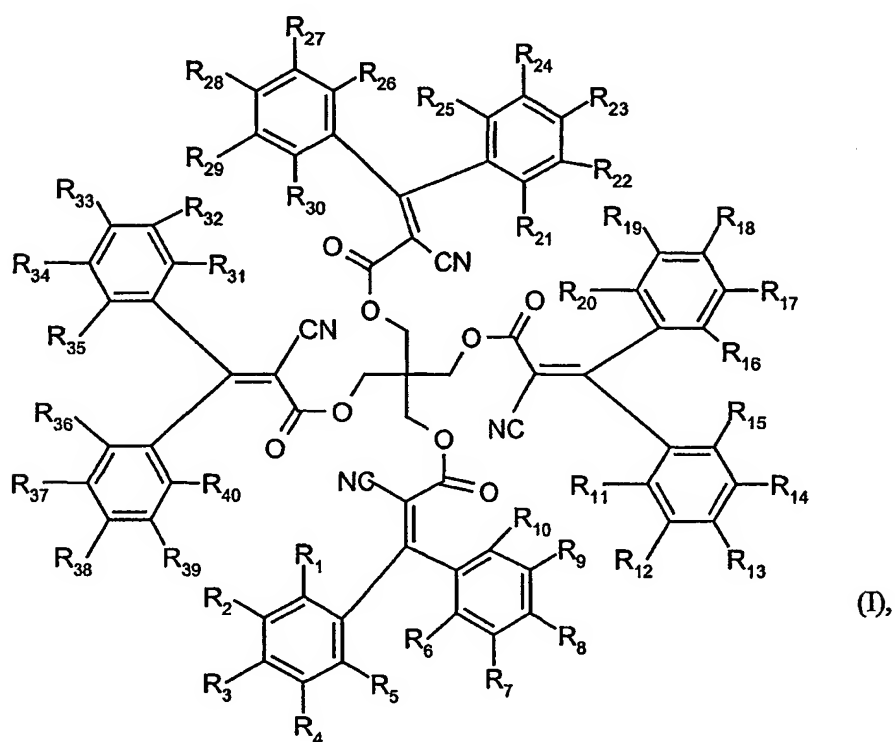
Patentansprüche

1. Zusammensetzung enthaltend

5

a) ein transparentes thermoplastisches Polymer und

b) eine oder mehrere verschiedene Verbindungen gemäß Formel (I)



10

worin

R_1 bis R_{40} gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus H, Alkyl, Halogen und -CN.

15

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei R_1 bis R_{40} gleich H ist.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, die 0,08 bis 0,6 Gew.-% der Ver-

bindungen gemäß Formel (I) enthält.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das transparente thermoplastische Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polycarbonat, Polymethylmethacrylat, Polyethylmethacrylat, Polystyrol, Polysulfon, Styrolacrylnitrilcopolymerisat, Polyester, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Copolyester von Polyethylenterephthalat mit Cyclohexandimethanol, Copolyester von Polybutylenterephthalat mit Cyclohexandimethanol, Polyethersulfon, Polyethylen, Polypropylen und Mischungen aus den genannten Polymeren.
5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das transparente thermoplastische Polymer Polycarbonat ist.
6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, die zusätzlich 0,01 bis 1 Gew.-% Pentaerythrittristearat oder Glycerinmonostearat oder Fettsäureester von Guerbetalkoholen oder deren Mischungen enthält.
7. Erzeugnis enthaltend die Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.
8. Erzeugnis nach Anspruch 7, wobei das Erzeugnis ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Platten, Massivplatten, Stegplatten, Wellplatten, Verscheibungen, Gewächshäusern, Wintergärten, Bushaltestellen, Reklametafeln, Schildern, Schutzscheiben, Automobilverscheibungen, Fenster, Überdachungen, Kunststoffstreuscheiben und Brillengläser.
9. Erzeugnis nach Anspruch 7 oder 8, wobei das Erzeugnis mehrschichtig ist und wobei mindestens eine Schicht einen ausreichend hohen Gehalt eines UV-Absorbers enthält, so dass die darunterliegenden Schichten von den schädlichen Einwirkungen des UV-Lichtes geschützt sind.

10. Erzeugnis nach Anspruch 9, wobei die Schicht mit dem erhöhten UV-Absorberanteil durch Coextrusion aufgebracht wird.
- 5 11. Erzeugnis nach Anspruch 9, wobei die Schicht mit dem erhöhten UV-Absorberteil durch Lackierung aufgebracht wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/05562

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08K5/315 C08L69/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 821 380 A (AUMUELLER ALEXANDER ET AL) 13 October 1998 (1998-10-13) column 5, line 26 - line 57 column 6, line 4 - line 7 examples 1,37 Spalte 17, Produkte 28,29,30 ----	1-5,7
P,X	WO 01 16224 A (DOW CHEMICAL CO) 8 March 2001 (2001-03-08) page 18, line 19 page 24; examples 8-10 page 5, line 23 ----	1-5,7
E	DE 100 06 651 A (BAYER AG) 16 August 2001 (2001-08-16) page 4, line 21 - line 23 page 5, line 33 page 2, line 14 - line 17 -----	1-5,7,8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 September 2001

Date of mailing of the International search report

04/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Marquis, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/05562

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5821380	A	13-10-1998	DE 4440055 A1	15-05-1996
			DE 19519895 A1	05-12-1996
			AU 3980395 A	06-06-1996
			BG 101460 A	31-08-1998
			BR 9509644 A	16-09-1997
			CA 2204430 A1	23-05-1996
			CN 1162955 A ,B	22-10-1997
			CZ 9701349 A3	15-04-1998
			WO 9615102 A2	23-05-1996
			EP 0790980 A1	27-08-1997
			EP 0900782 A1	10-03-1999
			FI 971991 A	09-05-1997
			JP 10511081 T	27-10-1998
			NO 972156 A	09-07-1997
			PL 320203 A1	15-09-1997
			SK 56097 A3	08-07-1998
WO 0116224	A	08-03-2001	AU 6624800 A	26-03-2001
			WO 0116224 A2	08-03-2001
DE 10006651	A	16-08-2001	DE 10006651 A1	16-08-2001
			WO 0160902 A1	23-08-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05562

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08K5/315 C08L69/00		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08K C08L		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 821 380 A (AUMUELLER ALEXANDER ET AL) 13. Oktober 1998 (1998-10-13) Spalte 5, Zeile 26 - Zeile 57 Spalte 6, Zeile 4 - Zeile 7 Beispiele 1,37 Spalte 17, Produkte 28,29,30	1-5,7
P,X	WO 01 16224 A (DOW CHEMICAL CO) 8. März 2001 (2001-03-08) Seite 18, Zeile 19 Seite 24; Beispiele 8-10 Seite 5, Zeile 23	1-5,7
E	DE 100 06 651 A (BAYER AG) 16. August 2001 (2001-08-16) Seite 4, Zeile 21 - Zeile 23 Seite 5, Zeile 33 Seite 2, Zeile 14 - Zeile 17	1-5,7,8
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 26. September 2001		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 04/10/2001
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Marquis, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Anhang zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05562

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5821380	A	13-10-1998	DE 4440055 A1	15-05-1996
			DE 19519895 A1	05-12-1996
			AU 3980395 A	06-06-1996
			BG 101460 A	31-08-1998
			BR 9509644 A	16-09-1997
			CA 2204430 A1	23-05-1996
			CN 1162955 A , B	22-10-1997
			CZ 9701349 A3	15-04-1998
			WO 9615102 A2	23-05-1996
			EP 0790980 A1	27-08-1997
			EP 0900782 A1	10-03-1999
			FI 971991 A	09-05-1997
			JP 10511081 T	27-10-1998
			NO 972156 A	09-07-1997
			PL 320203 A1	15-09-1997
			SK 56097 A3	08-07-1998
WO 0116224	A	08-03-2001	AU 6624800 A	26-03-2001
			WO 0116224 A2	08-03-2001
DE 10006651	A	16-08-2001	DE 10006651 A1	16-08-2001
			WO 0160902 A1	23-08-2001